

POWERED BY Dialog

**BEST AVAILABLE COPY**

---

**ARTICLE HAVING POSITIONED NANOWIRES AND PROCESS OF MANUFACTURING THE SAME****Publication Number:** 2001-167692 (JP 2001167692 A) , June 22, 2001**Inventors:**

- FILAS ROBERT WILLIAM
- JIN SUNGHO
- GERGORY P KOCHANSKI
- ZHU WEI

**Applicants**

- LUCENT TECHNOL INC

**Application Number:** 2000-317257 (JP 2000317257) , October 18, 2000**Priority:**

- 99 420157 [US 99420157], US (United States of America), October 18, 1999

**International Class:**

- H01J-001/304
- B82B-001/00
- H01J-009/02
- H01J-023/04
- H01J-029/04
- H01J-031/12
- C01B-031/02

**Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an improved process of manufacturing an emitter structure from nano wires. **SOLUTION:** In an embodiment, at least partially coated nanowires other than magnetic materials are provided. The nanowires have an average length of about 0.1  $\mu\text{m}$  to about 10,000  $\mu\text{m}$ . The nanowires are mixed into a liquid medium, and a magnetic field is applied to position the nanowires. The liquid medium contains precursor materials, such as conductive particles or metal salts or the like, which can be consolidated into a solid matrix. To the matrix are fixed the nanowires in a positioned direction. A portion of the positioned nanowires is exposed, for example, by etching of the surface portion of the matrix material, thereby providing the desired protrusion of the top of the nanowires. COPYRIGHT: (C)2001,JPO

JAPIO

© 2004 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.

Dialog® File Number 347 Accession Number 6940143

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-167692  
(P2001-167692A)

(43) 公開日 平成13年6月22日 (2001.6.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 J 1/304		B 8 2 B 1/00	
B 8 2 B 1/00		H 0 1 J 9/02	B
H 0 1 J 9/02		23/04	
23/04		29/04	
29/04		31/12	C
審査請求 未請求 請求項の数28 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-317257(P2000-317257)  
(22) 出願日 平成12年10月18日 (2000. 10. 18)  
(31) 優先権主張番号 09/420157  
(32) 優先日 平成11年10月18日 (1999. 10. 18)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 596092698  
ルーセント テクノロジーズ インコーポ  
レーテッド  
アメリカ合衆国, 07974-0636 ニュージ  
ャーシー, マレイ ヒル, マウンテン ア  
ヴェニュー 600  
(72) 発明者 ロバート ウィリアム フィラズ  
アメリカ合衆国 07920 ニュージャーク  
イ, ブリッジウォーター, プロッサム ド  
ライヴ 26  
(74) 代理人 100064447  
弁理士 岡部 正夫 (外11名)

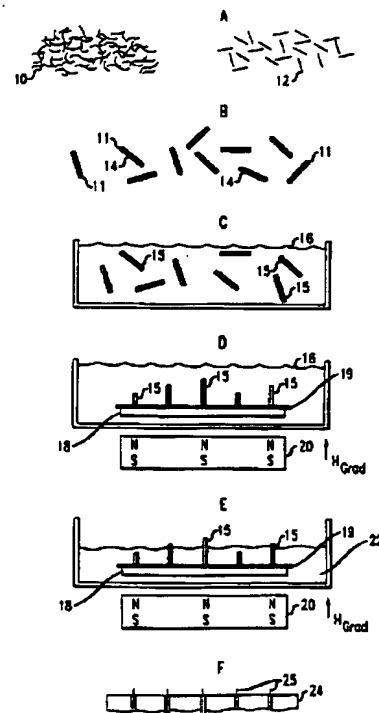
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 位置合せされたナノワイヤを備えた物品および物品を製作するプロセス

(57) 【要約】

【課題】 ナノワイヤからエミッタ構造を製作する改良されたプロセスを提供する。

【解決手段】 1つの実施の形態では、磁性体により少なくとも部分的に被覆されたナノワイヤが提供され、このナノワイヤは、約0.1  $\mu\text{m}$  ~ 約10,000  $\mu\text{m}$  の平均長さを有する。ナノワイヤは液状媒体において混合され、ナノワイヤを位置合せするために磁界が印加される。液状媒体には、例えば導電性粒子または金属塩等、固体マトリクスへの圧密が可能な先駆物質材料が提供され、マトリクスは、ナノワイヤを位置合せされた方向に固定する。位置合せされたナノワイヤの一部は、例えばマトリクス材料の表面部分をエッチングすることにより、望ましいナノワイヤ先端突出を提供するように露出される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 磁性体によって少なくとも部分的に被覆され位置合せされたナノワイヤを備えた複合材料と、該複合材料に存在する導電性材料と、を具備し、該ナノワイヤが、該ナノワイヤ間の少なくとも 1 つの接点により電氣的に接続されており、ナノチューブの少なくとも一部が、該ナノワイヤの平均直径の少なくとも 2 倍の平均突出により該複合材料の表面から突出し、該ナノワイヤは、約 0.1 μm から約 10,000 μm までの平均の長さを有することを特徴とする装置。

【請求項 2】 前記装置は、電界放出装置であることを特徴とする請求項 1 記載の装置。

【請求項 3】 前記突出するナノチューブは、切れ口を有することを特徴とする請求項 1 記載の装置。

【請求項 4】 前記磁性体は、前記被覆されたナノワイヤの約 0.95 体積%未満を構成することを特徴とする請求項 1 記載の装置。

【請求項 5】 前記磁性体は、前記被覆されたナノワイヤの約 0.75 体積%未満を構成することを特徴とする請求項 4 記載の装置。

【請求項 6】 前記平均突出高さは、少なくとも 20 nm であることを特徴とする請求項 1 記載の装置。

【請求項 7】 前記平均突出高さは、少なくとも 100 nm であることを特徴とする請求項 6 記載の装置。

【請求項 8】 前記複合材料は、前記ナノワイヤが突出する前記表面から少なくとも 2 μm の深さまで少なくとも 1 体積%の前記ナノワイヤを備えていることを特徴とする請求項 1 記載の装置。

【請求項 9】 平均突出高さの差異は、40%未満であることを特徴とする請求項 1 記載の装置。

【請求項 10】 前記複合材料は、導電性材料からなることを特徴とする請求項 1 記載の装置。

【請求項 11】 前記複合材料は、アレイ状のエミッタ構造として基板上に配置されていることを特徴とする請求項 1 記載の装置。

【請求項 12】 前記複合材料は、エミッタ構造の一部であり、当該装置は、更に、該複合材料の少なくとも一部に互って配置された開口グリッドを具備し、該グリッドがグリッド層と絶縁層とを備えていることを特徴とする請求項 1 記載の装置。

【請求項 13】 前記複合材料は、エミッタ構造の一部であり、当該装置は、更に、該エミッタの少なくとも一部に互って配置された開口グリッドを具備し、該グリッドが、少なくとも第 1 および第 2 のグリッド導体層を備え、該第 1 のグリッド導体層が、第 1 の絶縁層により該エミッタ構造から分離されており、該第 1 および第 2 のグリッド導体層が、第 2 の絶縁層によって分離されていることを特徴とする請求項 1 記載の装置。

【請求項 14】 前記開口グリッドは、更に、第 3 および第 4 のグリッド導体層を備えており、該第 3 のグリッ

ド導体層が、第 3 の絶縁層によって該第 2 のグリッド導体層から分離されており、該第 4 のグリッド導体層が、第 4 の絶縁層により該第 3 のグリッド導体層から分離されていることを特徴とする請求項 13 記載の装置。

【請求項 15】 前記ナノワイヤは、炭素、珪素およびゲルマニウムから選択されることを特徴とする請求項 1 記載の装置。

【請求項 16】 電界放出構造を備えた装置を製作するプロセスであって、

10 磁性体により少なくとも部分的に被覆され、約 0.1 μm から約 10,000 μm までの平均長さを有するナノワイヤを提供するステップと、

該ナノワイヤに液状媒体を混合するステップと、

該ナノワイヤが位置合せされるように、該ナノワイヤに磁界を印加するステップと、

該位置合せされたナノワイヤをマトリクスに固定するステップと、

20 該ナノワイヤの平均直径の少なくとも 2 倍の平均突出で該マトリクスの表面からの突出を提供するよう、該位置合せされたナノワイヤの一部を露出させるステップと、を含むことを特徴とするプロセス。

【請求項 17】 前記磁界は、傾斜磁界であることを特徴とする請求項 16 記載のプロセス。

【請求項 18】 前記液状媒体は、前記マトリクスを形成するように処理されることが可能である先駆物質を含むことを特徴とする請求項 16 記載のプロセス。

【請求項 19】 前記液状媒体は、バインダおよび接着剤の少なくとも一方を含むことを特徴とする請求項 16 記載のプロセス。

30 【請求項 20】 前記マトリクスは、導電性材料からなることを特徴とする請求項 16 記載のプロセス。

【請求項 21】 前記磁界の印加により、前記位置合せされたナノワイヤの一端が実質的に基板に接触するよう、位置合せがもたらされることを特徴とする請求項 16 記載のプロセス。

【請求項 22】 前記露出させるステップは、前記マトリクス材料の表面部分を取除くことを含むことを特徴とする請求項 16 記載のプロセス。

40 【請求項 23】 前記露出させるステップは、除去可能な層と粒子層のうちの少なくとも一方から、前記ナノワイヤを備えた前記マトリクスを分離することを含むことを特徴とする請求項 16 記載のプロセス。

【請求項 24】 前記除去可能な層は、ゲル状層を含むことを特徴とする請求項 23 記載のプロセス。

【請求項 25】 前記露出させるステップは、前記ナノワイヤを備えた前記マトリクスを切断することと、結果として生じる本体から該マトリクス材料の表面部分を取除くことと、を含むことを特徴とする請求項 16 記載のプロセス。

50 【請求項 26】 アレイ状の電界放出構造を備えた装置

を製作するプロセスであって、  
導電性金属パッドのアレイ状のパターンを備えた基板を提供するステップと、  
液体と、導電性材料と、磁性体により少なくとも部分的に被覆されたナノワイヤと、を備えた混合物を前記金属パッド上に沈着させるステップと、  
該ナノワイヤが位置合せされるように該ナノワイヤに磁界を印加するステップと、  
該混合物の液体成分を取除き、前記導電性材料を圧密することにより、該ナノワイヤの周囲にマトリクスを形成することによって該ナノワイヤの一部が該マトリクスの表面から突出するようにするステップと、を含むことを特徴とするプロセス。

【請求項27】 前記マトリクスの前記表面からの前記ナノワイヤの平均突出は、0.1～10 $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項26記載のプロセス。

【請求項28】 前記ナノワイヤの平均長さは、0.1 $\mu\text{m}$ ～100 $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項26記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ナノワイヤを備えた装置に関し、特にフィールドエミッタ構造に関する。

【0002】

【従来の技術】電子フィールドエミッタは、マイクロ波増幅器およびフラットパネル電界放出ディスプレイを含むあらゆる用途に対して有用である。

【0003】電力増幅器等のマイクロ波真空管装置は、電気通信、レーダ、電子戦およびナビゲーションシステムを含む多くの現代のマイクロ波システムの基本的なコンポーネントである。半導体マイクロ波増幅器が入手可能であるが、それらは概して、大抵のマイクロ波システムに必要な電力能力が不足している。対照的に、マイクロ波管増幅器は、それよりかなり高い電力レベルでマイクロ波エネルギーを提供する。管装置の電力レベルの方が高いのは、電子が真空内を移動する速度が半導体内よりずっと高速であるという事実の結果である。より高速であることにより、同じ通過時間でより大きい構造を使用することができる。そして、構造が大きくなることにより、電力レベルが増大する。

【0004】一般に、マイクロ波管装置は、電子のビームをそのビームが入力信号と相互作用する領域に導き、その後、調整された電子ビームから出力信号を導出することによって動作する。例えば、A. W. Scottによる「Understanding Microwaves」(Ch. 12, John Wiley & Sons (1993))を参照のこと。なお、その開示内容はすべてこの引用をもって本明細書内に包含されたものとする。マイクロ波管装置は、進行波管、グリッド管、クライストロン、交差電増幅器およびジャイロトロンを含

む。マイクロ波管装置の通常の電子源は、一般にタングステン陰極から形成され、任意に酸化バリウムで被覆されるか酸化トリウムが混合された熱電子放出陰極である。陰極は、約1000℃の温度まで加熱されることにより、平方センチメートル当りのアンペアといった程度に熱電子放出をもたらす。

【0005】熱電子陰極の必要な加熱により、多くの問題がもたらされる。酸化バリウム等、陰極の重要な構成要素が高動作温度のもとで蒸発するため、陰極寿命が制限され、バリウムが消耗された時、陰極（それにより管）はもはや動作しなくなる。例えば、多くの進行波管(TWT)は、動作寿命が1年未満である。また、陰極を動作温度まで上昇させることが必要であることから、放出遅延が数分にまでなり、それは大抵の商業的な用途に対して許容できないものである。更に、高温での動作では、概して、ファン等の周辺冷却システムが必要であり、それによって装置またはシステム全体のサイズが増大する。従って、冷陰極装置等、かかる高温動作を必要としないマイクロ波管装置を開発することが望ましい。

【0006】フィールドエミッタの他の有望な用途は、薄い、マトリクスアドレス可能な、フラットパネルディスプレイである。例えば、「Semiconductor International」(December 1991, p. 46)、C. A. Spindt等による「IEEE Transactions on Electron Devices」(Vol. 38, 2355 (1991))、I. BrondieおよびC. A. Spindtによる「Advances in Electronics and Electron Physics」(P. W. Hawkes編、Vol. 83, pp. 1 (1992))およびJ. A. Costellanoによる「Handbook of Display Technology」(Academic Press, 254 (1992))と、米国特許第4,940,916号、同5,129,850号、同5,138,237号および同5,283,500号と、を参照のこと。なお、これらの開示内容はすべて、この引用をもって本明細書内に包含されたものとする。

【0007】電界放出装置の陰極材料に対して有利であるあらゆる特性が知られている。放出電流は、有利には電圧制御可能であり、ある範囲のドライブ電圧が「オフザシェルフ(off the shelf)」集積回路から取得することができる。一般的な装置寸法（例えば、ゲートから陰極への空間が1 $\mu\text{m}$ ）に対し、25V/ $\mu\text{m}$ 以下の電界で放出する陰極は、一般的なCMOS回路に対して概して望ましい。放出電流密度は、有利には、フラットパネルディスプレイの用途の場合1～10mA/ $\text{cm}^2$ の範囲であり、マイクロ波電力増幅器の用途の場合100mA/ $\text{cm}^2$ 未満である。放出特性は、有利には、1つのソースから他のソースに複製可能であ

り、有利には、長時間（数万時間）に亘って安定している。放出揺らぎ（雑音）は、有利には、装置性能を制限するのを避けるために十分小さい。陰極は、有利には、イオン衝撃、残留ガスとの化学反応、気温の両極端およびアーク等、真空環境での好ましくない発生に対して耐性がある。最後に、陰極の製造は、有利には、例えば非常にクリティカルなプロセスが無いなど、コストがかからず、広範囲の用途に適用が可能である。

【0008】一般に、従来からの電界放出陰極材料は、サブミクロンサイズの先端を有する金属（Mo等）または半導体材料（Si等）から作製されている。これら材料に対して有用な放出特性が立証されているが、それらの仕事関数が高く先端の鋭利さが不十分であるため、放出に必要な制御電圧は比較的高い（約100V）。この高電圧動作により、エミッタ先端におけるイオン衝撃および表面拡散を原因とする損傷による不安定性が増大し、所望の放出電流密度を生成するために外部ソースから高出力密度を供給することが必要となる。均一な先端を製作することは、特に広い領域に亘る場合、困難であり、単調でコストがかかる。更に、例えばイオン衝撃、化学的に活性の種との反応および気温の両極端等、一般的な動作環境の状況に対するこれら材料の脆弱さが問題である。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】炭素材料（ダイヤモンドおよびカーボンナノチューブ）が、近年、潜在的に有用な電子フィールドエミッタとして出現してきた。ダイヤモンドは、その水素で仕上げられた表面に対する負または低電子親和力による優位性を提供するが、放出の不均一性と、例えば約30mA/cm<sup>2</sup>より大きい、増大した放出電流でダイヤモンドエミッタが黒鉛化する傾向とにより、技術的進歩は幾分遅い。

【0010】カーボンナノチューブは、高いアスペクト比（1000より大）と小さい先端曲率半径（5～50nmまで）とを特徴とする。これら幾何学的特徴は、高い機械的強度および細管の化学的安定性と結合して、カーボンナノチューブを電子フィールドエミッタとして魅力あるものにする。例えば、ドイツ特許第4,405,768号、Rinzler等による「Science」（Vol. 269, 1550（1995））、De Heer等による「Science」（Vol. 270, 1179（1995））、Saito等による「Jpn. J. Appl. Phys」（Vol. 37, L346（1998））、Wang等による「Appl. Phys. Lett」（Vol. 70, 3308（1997））、Saito等による「Jpn. J. Appl. Phys」（Vol. 36, L1340（1997））およびWang等による「Appl. Phys. Lett」（Vol. 72, 2912（1998））を参照のこと。なお、これらの開示内容はすべてこの引用をもつ

て本明細書内に包含されたものとする。しかしながら、カーボンナノチューブは、一般に、フィールドエミッタ装置構造に容易にまたは便利に組込まれない針状またはスパゲティ状の粉の形態で入手可能である。そして、この不揃いの構造により、電子放出能力が完全には利用されない。更に、導電性基板に薄膜ナノチューブを付着させることは、そのナノチューブ材料が通常ダングリングボンドおよび高エネルギー側から離れており、基板への化学的付着が困難となっているため、問題がある。また、直径の小さい他のタイプのナノスケールワイヤもある。例えば、珪素またはゲルマニウムの半導体または金属ナノワイヤは、レーザ処理、気液方式またはCVD蒸着を含む多数のあらゆる方法により製作することができる。例えば、A. M. MoralesおよびC. M. Lieberによる「Science」（Vol. 279, 208（1998））、A. J. Read等による「Phys. Rev. Lett」（Vol. 69, 1232（1992））、J. Westwater等による「J. Vac. Sci. Technol」（Vol. B15, 554（1997））およびT. J. Trentler等による「Science」（Vol. 270, 1791（1995））を参照のこと。しかしながら、かかるナノワイヤが電界放出構造に首尾良く組込まれることが可能であるか否かは、明白ではない。（ここで使用されているように、ナノワイヤは、約0.5nmから約50nmまでに亘る平均直径と約100～約10,000のアスペクト比とを有するワイヤを示す。）

【0011】従って、有用なナノワイヤ放出構造を得る製造技術が望まれている。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、ナノワイヤからエミッタ構造を製作する改良されたプロセスを提供する。特に、ナノワイヤは、磁性体で被覆されることによりエミッタアレイにおけるワイヤの有用な位置合せを可能にしており、仕上り構造において位置合せされたナノワイヤの望ましい突出を提供する技術が利用されている。（位置合せされているとは、例えば、高解像度走査電子顕微鏡検査を用いて測定されるように、ナノチューブが突出している表面の部分において、完全な位置合せ基準から支持表面までの平均偏差が45°未満である、ということを示している。）1つの実施の形態において、磁性体によって少なくとも部分的に被覆されたナノワイヤが提供され、このナノワイヤは、約0.1μmから約10,000μmまでの平均長さを有している。ナノワイヤは液状媒体内で混合され、そのナノワイヤを位置合せするために磁界が印加される。液状媒体には、例えば、導電性粒子または金属塩等の固体マトリクスへの圧密を可能にする先駆物質材料が供給され、このマトリクスは、ナノワイヤを位置合せされた向きに固定する。位置合せされたナノワイヤの一部は、例えば、マトリク

ス材料の表面部分をエッチングすることにより、露出されることによって、ナノワイヤの平均直径の少なくとも2倍の平均突出を提供する。有利には、各ナノワイヤの一端が、磁界によって基板に向かっておよび基板に反抗して引張られるように、位置合せステップ中に基板が提供され、それによってナノワイヤの先端が実質的に単一平面に沿って方向付けされる（例えば、図1Eおよび図1Fを参照。）

【0013】結果として得られる構造は、いくつかの有利な特質を提供する。突出により、改良された電界放出が提供され、ナノワイヤをマトリクス材料と混合することで複合物を形成することにより、他の構成技術に比べて比較的高密度のナノワイヤ先端が提供される。比較的均一な高さのナノワイヤにより、放出に関係するナノワイヤの数が増大し、複合材料により、エミッタと下にある金属陰極との比較的稳定した電気的および機械的接点を提供される。さらに、これらの利点はすべて、あらゆる商業的な用途に容易に適用可能な簡単なプロセスによって達成される。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】 ナノワイヤ構造および製作方法  
一般に、効率のよい、強力な、信頼性の高いフィールドエミッタの設計および製作において、3つのパラメータ、すなわちエミッタ密度、電界集中構造およびエミッタから電極への接点の安定性に対し、高い値が求められている。これらパラメータの役割は以下の通りである。

【0015】高い放出電流密度は、望ましく、エミッタ表面においてナノワイヤの密度を増大させることにより達することができる。エミッタ表面においてナノワイヤの密度を高くすることは比較的困難であった。それは、一部は、ナノワイヤが概して、高さが不均一なゆるく絡み合った針またはスパゲティ状ワイヤの塊に似たものであることにより、一部は、ナノワイヤを導電基板に取付ける問題による。

【0016】エミッタの幾何学的特徴が小さくなっている場合、鋭利な先端近くの電界の集中により、電子電界放出が増大する。ナノワイヤの直径が、例えば1.3nm程度に小さいことにより、有効な電界集中特質が提供される。しかしながら、特に破損した場合、ナノワイヤの端部は、増大した電界集中および電子放出に対して曲率半径が小さくなる。実際には、ナノワイヤ先端からの電子放出は、側面からの放出より容易である。例えば、先端放出はずっと低い電界レベルで発生する。このため、露出したナノワイヤ端部の数が増大しているナノワイヤフィールドエミッタ構造であって、有利には端部が陽極を向いている構造を形成することは有利である。しかしながら、ナノワイヤ先端は、導電体に組込まれている（すなわち、先端を除いて導電体に完全に包囲されている）場合、所望の電界集中を提供しない。例えば、ナノワイヤおよび金属マトリクスから構成される複合構造

が利用される場合、ナノワイヤは、有利には、所望の電界集中効果を有するために、少なくともほぼ先端の曲率半径の寸法分、複合構造の表面から突出するよう作成されている。電界放出を増大させるために、ナノワイヤを先端半径よりずっと大きく突出させ、電界集中を増大させ、その電流エミッタにより低い印加電界で放出の有用なレベルをもたらすことが有利である。しかしながら、過度な突出は、導電性マトリクスからナノワイヤ端部までの電気抵抗が増大する（すなわち、電子供給の困難さが増す）ため、望ましくない。更に、突出が長くなるほど、ナノワイヤ長さに沿って、例えば高抵抗率領域等、構造的欠陥がもたらされる可能性が高くなる。従って、概して、突出の長さは10μm未満であり、より有利には1μm未満である。

【0017】突出したナノワイヤを有するナノワイヤフィールドエミッタの他の重要な構造的特質は、基板の表面からの先端の高さである。突出の均一性は、放出に関係するナノワイヤ先端の数を増大させるために重要である。特に、最も高く突出した先端により局部的に電界が遮蔽されるため、電界放出に対する寄与がこれら最も高い先端によって左右され、近くのそれより突出していない先端の寄与が低減される。このため、突出の平均的な差異は、有利には2の係数より小さい。

【0018】高電流密度および電子電界放出に加えて、陰極電極に対するナノワイヤエミッタの安定した電気的および機械的接点が望まれる。かかる安定した接点により、低抵抗加熱でエミッタ表面に有効に電子を移送することができると共に、例えば放出しているナノワイヤから十分に熱を放散させることにより、エミッタ構造の信頼性が向上する。これは、例えば周囲温度の揺らぎ中かまたはフィールドエミッタ装置の繰返されるオンオフ動作中に起こる材料の熱膨張の不一致によりもたらされる、不可避の繰返されるインタフェースストレスが存在する、商業的な用途に対して特に重要である。

【0019】これらの理由に対し、本発明のナノワイヤフィールドエミッタは、電気的に導電性のマトリクスに対する位置合せされた先端構造および望ましい湿潤性と共に、改良されたエミッタ密度、放出電流密度、電気接点および信頼性を提供する構造を有する。エミッタ構造の製造は次の通りである。

【0020】図1A乃至図1Fは、磁氣的に位置合せされたナノワイヤを備えたフィールドエミッタ構造を製作する1つの実施の形態を示す。第1のステップは、カーボンナノチューブまたは半導体ナノワイヤ等のナノワイヤを、先に述べた周知の合成技術のうちのいずれかにより提供する、ということである。かかるナノワイヤは、図1Aに示すように、長くもつれた構成10であつても、比較的短く直線状の構成12であつてもよい。例えば、カーボンナノチューブは、放電、化学気相成長およびレーザアブレーションを含む多数の異なる合成技術に

よって作成される。単一壁ナノチューブは、1～5 nm オーダの典型的な直径を呈し、しばしば束の形態で作成される。複数壁ナノチューブは、多くの同心のグラファイトの円筒を含み、10～50 nmオーダの典型的な直径を呈している。両タイプのアスペクト比は、一般に100～10,000であり、両タイプとも、電子電界放出に有用な鋭利で電界が集中する先端を有する傾向にある。珪素およびゲルマニウムナノワイヤは、上述したように、比較できる幾何学的特徴を有するように形成することができる。有効な磁気的位置合せの目的で、有利には、長くスパゲティタイプのワイヤは、磁性体層で被覆する前に研削、超音波処理または酸エッチングすること等により、扱い易い長さ、例えば平均長が約100 μm未満、有利には約10 μm未満に粉砕される。これらの長さは、本明細書において述べられている各実施の形態に対して望ましい。(代替的に、本明細書で述べられているように、まずナノワイヤを磁性体で被覆した後、かかる長さに機械的に粉砕することも可能である。)

【0021】次のステップは、図1Bに示されているが、ナノワイヤ11を磁性体14で被覆する、ということである。(磁性体は、少なくとも100 Gaussで飽和磁化された材料を示す。)強磁性体(例えば、Co、Fe、Niおよびあらゆる元素との合金)またはフェリ磁性体(例えば、Fe、Co、Ni、Zn、Mn、Ba、Srおよび他の元素を含むフェライト)等の強度な磁性体は、それらの相対的に高い飽和磁化(例えば、2000～2400 Gauss)により有利である。磁気被覆を、無電界めっき、電気めっき、物理的気相成長(例えば、蒸発、スパッタリング)および化学気相成長を含む多数の異なる技術により、ナノワイヤ表面に塗布することが可能である。磁気被覆の所望の厚さは、少なくとも0.5 nmであり、有利には少なくとも2 nmである。ナノワイヤ間のこう着を低減し、最終的な位置合せされた構造におけるナノワイヤの体積分率を増大させるために、磁気被覆材料の相対的な量が被覆されたナノワイヤの体積分率で約0.95未満であり、有利には0.75未満であるように、被覆の厚さが選択される。しばしば束の形態で合成される単一壁のカーボンナノチューブの場合、磁気被覆が束構造全体の表面に塗布される。

【0022】磁気的な位置合せに対し、被覆がナノワイヤの全長の全円周表面をカバーすることは必要ではない。例えば、一般に蒸発またはスパッタリング等のラインオブサイト(line-of-sight)薄膜蒸着において達成されるように、ワイヤ表面の一部の連続した長さがカバーされる限り、ナノワイヤは一軸磁界にตอบสนองし、それによって位置合せされた構造を形成することができる。かかる磁界位置合せのために所望の形状磁気異方性を与えるために、ナノワイヤ長の少なくとも25%を磁性体層で連続的に被覆する(必ずしも円周全体はカバーしない)ことが望ましい。

【0023】次のステップは、図1Cに示されているが、低粘度液状媒体16内で混合し激しく攪拌することにより磁気被覆されたナノワイヤ15を分散させる、ということである。水性および非水性(例えば、アルコールまたはアセトン)の液状媒体が両方とも適している。かかる媒体に溶解バインダまたは接着材料(例えば、ポリビニルアルコール)を含めることができる。存在するバインダまたは接着材料の量は、一般に、完成した位置合せされた複合構造において0.1～40体積%、有利には0.5～20体積%である。一般に、導電体になることができる先駆物質は、媒体16内に含まれている。

(導電体は、圧密後に材料が約1000オームcm未満の電気抵抗を呈する、ということを示す。)例えば、CuCl<sub>2</sub>、CuSO<sub>4</sub>、AgNO<sub>3</sub>、SnCl<sub>2</sub>、InCl<sub>3</sub>またはFeCl<sub>3</sub>等、溶解された1つまたは複数の水溶性金属塩と共に水性溶液を使用することが可能であり、かかる塩は、ナノワイヤ用の電氣的に導電性であり機械的に安定した媒体を提供するよう後に分解されることが可能である。更に、例えば真性導電性ポリマまたは金属充填導電性ポリマ等、少なくとも1つの導電性ポリマを含む溶剤ベースの溶液を使用することができる。ナノワイヤが位置合せされ溶剤が蒸発した後、ポリマは、同様に導電性で機械的に安定した媒体を提供する。また、他の添加剤も可能である。最初に、ナノワイヤに水または非水性溶剤のみを混合することが可能である。かかる場合、磁気的位置合せ後および液体キャリアの部分的または完全な蒸発後に、分解後に導電性を提供する適切なバインダ/接着材料および/または先駆物質材料が、好ましくは位置合せ磁界がまだ存在する状態でゆっくりと慎重に付加される。マトリクス導電性を提供する先駆物質材料には、導電性ポリマ、金属塩溶液またはインゴットが含まれる。

【0024】絶縁バインダまたは接着剤と共にナノワイヤの比較的大きな体積分率を使用することにより、導電性マトリクス材料を必要とすることなくナノワイヤ間に必要な物理的および電氣的接点をもたすことも可能である。かかる接点は、粒子サイズが小さく体積分率が高い場合にしばしば発生する磁気的な相互作用およびアグロメレーションにより、磁界が存在する場所で実質的に強化される。優位に位置合せされたナノワイヤのこの結合された粒子の塊は、溶剤を取除く際に乾燥したバインダまたは接着剤により適切な場所に固定される。

【0025】次のステップは、図1Dに示されているが、被覆されたナノワイヤ15を磁気的に位置合せする、というものである。静磁気エネルギーを低減する傾向により、液状媒体における移動可能な細長い磁性体は、印加された磁界の方向に沿って位置合せされ、隣接する磁気ダイポールによる反発の結果として、平行な、横方向に間隔が空けられた位置合せ構造を有する傾向にある。例えば、S. Jin等による「Science」



(Vol. 255, 446 (1992)) および S. J. Lim 等による「J. Appl. Phys.」(Vol. 64, 6008 (1988)) を参照のこと。磁気的なアグロメレーションを低減するために、複合構造におけるナノワイヤの体積分率が高くなりすぎることは避けなければならない。複合物におけるナノワイヤの所望の体積分率は、50%未満であり、有利には30%未満であり、更に有利には10%未満である。

【0026】磁気的位置合せのために、均一な磁界と比較して、傾斜磁界が有利である(但し、いずれのタイプも使用が可能である)。任意に、均一な磁界は、傾斜磁界が印加される前に一時的な処理の一部として使用される。傾斜磁界は、図1Dに示すように、かかる磁界がナノワイヤ15を位置合せすると共にそれらの先端を平滑な表面(平面または凸面に関わりなく)に向けておよび反発して引張るという点で、有利である。ナノワイヤを基板18表面に引張ることにより、最終的な複合構造においてナノワイヤの高さを比較的均一にすることができる。基板18に引張られているナノワイヤ先端近傍の所望の磁界強度は、一般に、10~10,000eであり、有利には100~5000eである。所望の磁界の傾斜は、一般に、垂直距離のインチあたり少なくとも100eであり、有利にはインチあたり1000eである。

【0027】傾斜磁界は、適切な方法によって提供される。例えば、溶液器の下、横または中央等、分散したナノワイヤが含まれている溶液器近傍に1つまたは複数の永久磁石20を配置することができる。中央の場合、同時に沈着させるために溶液器内に複数の基板を浸すことが可能である。周知のように、永久磁石の極からの磁界の強度は、概して逆二乗の関係に従って磁極面から離れる距離の関数として低減する。従って、磁極面近傍に傾斜磁界が存在し、それは本発明による製作に利用することができる。傾斜磁界の強度は、例えば磁性体を変えることにより、磁気方向を変えることにより、または磁極面とナノワイヤ取付基板との間の間隔を変更することにより、必要に応じて調整される。また、永久磁石の代わりに、傾斜磁界を提供するために電磁石を使用することも可能である。すなわち、ソレノイド端部近傍の傾斜磁界を利用することができる。代替的に、傾斜巻線(すなわち、ソレノイドの長さに沿った導体巻線の巻数の不均一な分布)を備えたソレノイドを使用することにより、または印加される電流の大きさが徐々に変化するセグメント化されたソレノイドを使用することにより、より制御可能な傾斜が得られる。

【0028】ナノワイヤ15が対向して位置合せされている基板18は、有利には、磁気的位置合せおよび圧密プロセス後にナノワイヤから容易に剥離することができる。例えば、柔軟な基板か、またはテフロン(登録商標)または油脂等、基板から容易に分離可能なコーティ

ングを使用することができる。代替的には、基板表面にテフロン(登録商標)テープまたはワックスペーパー等の薄く剥離可能な中間層19を配置することも可能である。

【0029】次のステップは、図1Eに示されているが、磁界を例えば室温、または処理を促進するためにより高い温度(但し、位置合せされたナノワイヤ構造を妨げないように液体の沸点より低い温度)で維持している間に、媒体16の液体キャリアを蒸発させる、ということである。その後、位置合せされたナノワイヤ15および金属塩等の導電性先駆物質を含む乾燥された媒体22は、基板18から剥離され、例えば、不活性または還元性雰囲気中で焼付けられるかまたは焼結される等、処理されることにより、位置合せされたナノワイヤ15を固定する導電性支持マトリクス24が得られる。金属塩の代わりに、ポリマベースのバインダ、接着剤または導電性ポリマの場合、概して、硬化ステップのために分解加熱処理は省略される。

【0030】最終処理ステップは、図1Fに示されているが、例えば酸溶解、イオンミリング(例えば、イオンエッチング)、レーザビーム走査、蒸発または他の技術により、例えば金属または導電性ポリマ等のマトリクス材料24の薄層を、位置合せ中に支持基板18と接触した複合物の表面(すなわち、図1Eにおける複合物の底面)からエッチングする、ということである。エッチングステップは、図1Fに示すように、相対的に等しい高さである突出したナノワイヤ25を提供する。図1Fに更に示すように、ナノワイヤ25の突出部から磁気被覆を取除くことも可能である。被覆を取除くことは、それにより、重複した先端の直径が低減され電界が強化される、という点で有利である。また、マトリクス材料の薄層のエッチングの前に、複合物を水平に研磨するか切断することも可能である。

【0031】フィールドエミッタに使用するためのマトリクス上のナノワイヤの望ましい突出高さは、ナノワイヤ先端において有効な電界集中をもたらすために、ナノワイヤの直径の少なくとも2倍であり、有利には少なくとも20nm、より有利には少なくとも100nmである。本発明のプロセスは、露出された先端高さが実質的に均一であり、平均突出高さの差異が一般に40%未満、有利には20%未満である、という点で有利である。一般に、ナノチューブの体積は、ナノワイヤが突出している表面から少なくとも2μmの深さまで、少なくとも0.01体積%、有利には少なくとも1体積%である。

【0032】図1A乃至図1Fの実施の形態は、例えば溶解した導電性ポリマを含む溶剤または溶解した金属塩を含む水性溶液等、液体キャリア内の溶解によりマトリクス先駆物質を提供するが、図2Aおよび図2Bに示すように、超微細な微粒子先駆物質30を使用することも

可能である。特に、図2Aに示すように、磁気被覆されたナノワイヤ34を含む液体キャリア32（水または溶液）が、Ag、Cu、Ni、Fe、Au、CuO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AgOが付加されるように、金属または金属先駆物質30のナノスケール粒子と混合される。（上述したような他の先駆物質材料も可能である。）均一な分散のためには、激しい混合が有利である。かかるナノスケール金属、酸化物または他の複合物は、商業的に入手可能である。望ましい粒子サイズ（例えば、直径）は、1～1000nmの範囲であり、有利には2～50nmの範囲である。概して、乾燥させ空気に晒すことなく液状媒体内に保持された、例えば化学的に沈殿された粒子等の合成されたような粒子を利用することが有利である。かかる使用法により、粒子アグロメレーションおよび粒子の酸化（場合によっては自然発火し得る）の両方が低減される。

【0033】そして、図2Bに示すように、例えば磁石38により、混合物は傾斜磁界処理が施されることにより、ナノワイヤ34を位置合せし、上述したように平坦または湾曲した表面36に反発する方向に引張る。図2Bに示すように、先駆物質のナノ粒子30は沈下する。そして、複合物は、例えば剥離テープ層35を使用することにより、基板を取外す磁界が存在する場所で乾燥されて固体となり、圧密されたマトリクスを形成するように処理される。特定の先駆物質により、かかる処理には、分解（例えば、酸化物または塩粒子を金属に還元するため）、焼結および／または硬化が含まれる。また、例えば、複合物を熔融するかまたは塑性変形する等、追加の圧密も可能である。そして、複合物に表面エッチングプロセスが施されることにより、上述したように、ナノワイヤが相対的に均一な先端高さで突出する。

【0034】図3は、磁氣的に位置合せされたナノワイヤ構造を製作する他の技術を示す。磁氣的に被覆されたナノワイヤ40は、固体導電性マトリクス（例えば、金属または導電性ポリマ）に変換されることが可能な先駆物質材料を含む液体キャリア42と混合される。ナノワイヤ40は、上述したように平坦な基板44表面に対して傾斜して位置合せされる。磁界位置合せプロセスが開始される前に、基板44表面に、相対的に均一な、薄く柔軟なゲル状層46が供給される。磁気傾斜力は、ナノワイヤ40の底端がゲル状層46を貫通し、下にある基板44に実質的に接触するように、垂直に位置合せされたナノワイヤ40を下に引張る。液体42内の先駆物質導電性材料は、ナノワイヤ40の残りの露出した長さを包囲するが、ゲル46に浸透しない。そして、先駆物質材料は、凝結される。例えば、先に述べたような剥離可能な中間層48を用いることにより、基板から凝固した複合物を分離すると、ゲル層を取除いた時にナノワイヤの実質的に均一な突出が得られる。（ゲル状層からのかかる分離は、本明細書では突出する先端の露出を構成す

るものとみなされる。）製作プロセスの残りは、上述した通りである。ナノワイヤ先端の残りの屑または残りのゲル状材料は、後の処理ステップにより洗浄されるかまたは溶解される。

【0035】ゲル状層46は、ナノワイヤを含む特定の溶液に実質的に不溶性の、多数の異なるタイプの有機材料または無機材料のうちの任意のものから形成することができる。例えば、ゼラチン、蜂蜜または未硬化のポリマ等の材料が適切に使用される。その材料は、スピニング、スプレーコーティングまたはドクタブレードコーティング等周知の技術により、薄層として基板上に被覆される。また、溶剤の蒸発により、溶剤希釈ゲル材料を用いて非常に薄い層を得ることができる。このゲル状層の厚さを制御することにより、先端突出の程度が同様に制御される。この実施の形態の利点は、本明細書で述べられているタイプの表面エッチングステップを必要とすることなく、望ましいナノワイヤの突出が得られる、ということである。

【0036】エッチングステップ無しに望ましい突出を得る他の処理方法は、異なるタイプの材料を順次堆積するというものである。特に、水または溶液（例えば、エタノール）等の液体キャリアにおけるナノワイヤは、導電性先駆物質材料無しに、上述したように磁氣的に位置合せされ、液体は、任意に蒸発させられる。位置合せされたナノワイヤを適所に保持するよう傾斜磁界を維持する一方で、移動可能な層（例えば、溶剤希釈ゲル状液体）または実質的に球状のナノ粒子の層（例えば、エタノールにおけるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>またはAgの1～5nm直径粒子の希釈分散）は、位置合せされたナノチューブ上にゆっくりと慎重に注がれる。有利には、液体レベルがナノワイヤの底部を浸漬し覆うまで上昇するよう、位置合せされたナノワイヤの粒子の塊の側面から開始する。そして、溶剤が、部分的にまたは完全に蒸発することにより、薄いバリア層が形成される。その後、先駆物質導電性材料が付加され凝結される。基板から結果としてのナノワイヤ複合物が取外されると、除去可能な層またはナノ粒子の層が取除かれるかまたははずれ落ちることにより、上述したように実質的に均一な高さを有するナノワイヤ先端が露出する。

【0037】本発明によるバルクの位置合せされたナノワイヤ構造を得る他の方法は、図4A乃至図4Cに示されている。特に、まず、ナノワイヤ50は、例えば導電性金属ナノ粒子、先駆物質金属塩粒子（またはその溶液）、金属酸化物粒子または導電性ポリマ（真性のまたは金属が充填された）等の先駆物質導電性材料51と、水性または非水性の液体キャリア52と混合される。結果としてのスラリは、例えば銅またはプラスチック管等、長い垂直管53内に配置される。スラリの混合後、垂直な傾斜磁界が印加されることにより、図4Aに示すように、磁気被覆されたナノワイヤ50が導体または先

駆物質導体51と共に底部に引かれる。ナノワイヤ50の移動速度および底部における堆積の位置合せは、磁界の強度および傾斜の強度を調整することにより、関係する材料の体積分率、サイズまたは粘度等の材料パラメータを変更することにより、および／または磁気被覆の特徴を変更することにより、制御される。ナノワイヤ50の移動の速度は、重力により導体微粒子51が同時に沈積することができるように選択される。位置合せされた材料が底部に堆積されるに従い、必要であれば、処理装置の上端領域において、追加のナノワイヤ50および導体材料51が補充される。ナノワイヤの位置合せおよび管のパッキングのプロセスが完了した後、液体キャリア52は蒸発し、複合構造は、金属導体マトリクスの場合には焼結、熔融および／または塑性変形により、またはポリマベースの導体マトリクスの場合には乾燥および／または硬化により、圧密される。そして、結果として得られる固体ロッド材料54は、図4Bに示すように、所望の厚さの多数のエミッタ体55、56、57に切断される。その後、上述したように、各切断された本体59の表面のうちの一方がライトエッチングされることにより、図4Cに示すように突出したナノワイヤ先端58が得られる。

【0038】フラットパネルディスプレイ等、いくつかの用途では、エミッタの多くの細分化された領域（ピクセル）のx-yマトリクスアレイが必要である。有効な電界放出のために垂直に位置合せされ突出しているそれら先端を有するナノワイヤのかかるアレイは、図5Aおよび図5Bに示すような本発明により製作される。特に、磁氣的に被覆されたナノワイヤ62、1つまたは複数の導電性材料（銀エポキシ、銀ペースト、導電性ポリマ、または、はんだ合金粒子等）およびアルコール等の液体キャリアの低粘度スラリー60が、スピンコーティング、スルーマスクスプレイコーティングまたはスクリーン印刷等の分配およびパターンニング技術を使用して、例えば100 $\mu$ m×100 $\mu$ mパッド等、基板66上に配置された予め規定されたアレイコンタクトパッド64上の薄層として分配される。また、アレイ構造の後処理を規定するためのベースキャリア液体として感光性ポリマを使用することも可能である。堆積したスラリー層の磁氣的に被覆されたナノワイヤ62は、その後、磁界を印加することにより平行なロッドとして垂直に位置合せされる。そして、スラリー60は乾燥され、残りの成分は圧密される。スラリーにおいて、はんだ粒子が利用される場合、圧密には、概して、コンタクトパッド（一般に、はんだ接着可能な表面を有する）にボンディングをもたらす位置合せされたナノワイヤを適所に固定するために、熔融または焼結ステップ（一般に、磁界のある場所において）が含まれる。スラリーの特徴により、液体の除去および残りの成分の圧密時に、図6Bに示すように、ナノワイヤ60の少なくとも一部が、圧密された材料から突

出する。突出の度合は、堆積したスラリーの厚さを変えることにより、スラリーの希釈の度合を変えることにより、および／または磁界強度を調整することにより、少なくとも幾分かは制御可能である。有利には、位置合せする磁界が維持されている間に溶剤が蒸発する。場合によっては、溶剤が取除かれるプロセスもまた、ナノワイヤの突出をもたらすために適している。ナノワイヤアレイの望ましい厚さは、最初のナノワイヤ材料の平均長さによって決まる。アレイに使用するためのナノワイヤの一般的な平均長さは、0.1～100 $\mu$ mの範囲であり、有利には0.5～20 $\mu$ mであり、長さ分布の一般的な広がり係数は5未満であり、有利には係数2未満である。突出の望ましい度合は、一般に0.1～10 $\mu$ mであり、有利には0.1～1 $\mu$ mである。処理済みのナノワイヤアレイの表面に、酸、溶剤、プラズマまたはレーザーでライトエッチングすることで処理することにより、ポリマまたは金属の残っている表面被覆している原子層を除去することができる。

【0039】本発明によって作成された位置合せされたナノワイヤ構造は、本明細書で述べられているように、グリッド、陽極、蛍光体（ディスプレイ用）、および電氣的、真空関連および構造的部分を含む他の構成要素を組込むことにより、電界放出装置用の構成に組立てられる。

#### 【0040】ナノワイヤエミッタ構造を組込む装置

上述したように形成されたエミッタ構造は、マイクロ波真空管装置およびフラットパネル電界放出装置を含むあらゆる装置に対して有用である。低印加電圧での効率のよい電子放出は、一般に、放出源に近接した（一般に、約1～10 $\mu$ mの距離）加速ゲート電極があることによって達成されるため、エミッタ構造においてその構造の機能を向上させるために多数のゲート開口があることは有利である。特に、高放出効率に達するために、多数のゲート開口を備えた微細なスケールのミクロンサイズのゲート構造が有利である。

【0041】従って、本発明の放出装置において、本明細書で説明されているナノワイヤエミッタ構造の前にグリッド構造が形成されている。グリッドは、電子放出陰極と陽極との間に配置された導電性要素である。グリッドは、陰極から隔離されているが、放出を励起するためにナノワイヤエミッタに十分近接している（一般に、放出するナノワイヤ先端の10 $\mu$ m以内）。更に、この近接した間隔は、エミッタ先端が比較的均一な高さを有している場合にのみ可能である。先に述べたように、本発明の製作プロセスにより、かかる均一性を呈するナノワイヤ先端が得られる。

【0042】グリッドは、概して、酸化アルミニウムまたは二酸化珪素等の電氣的絶縁層により、陰極から隔離されている。有利には、本発明のグリッド構造は、多数の開口を備えた、例えば薄膜または箔等の電氣的導体

層を含んでいる。各開口内で、陰極とグリッドとの間に電界が印加される時、多数のナノワイヤが電子を放出する。

【0043】一般に、グリッド開口の寸法は、平均最大寸法（例えば、直径）が $0.05 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲であり、有利には少なくとも $0.1 \mu\text{m}$ であり、より有利には製造を容易にするために少なくとも $0.2 \mu\text{m}$ である。平均最大寸法は、有利には、わずか $20 \mu\text{m}$ であり、より有利にはわずか $5 \mu\text{m}$ である。それは、1) グリッド開口の密度を増大させるため、2) 各開口領域内のナノワイヤエミッタの数を増大させるため、および3) 開口したビームの開きを低減するためである。グリッド開口は、例えば円形等、あらゆる適切な形状とすることができる。グリッド導体の厚さは、一般に、 $0.05 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲であり、有利には $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。一般に、グリッド導体材料は、Cu、Cr、Ni、Nb、Mo、W等の金属かまたはその合金から選択されるが、酸化物、窒化物および炭化物等の導電性セラミック材料の使用もまた可能である。開口された（または穿孔された）グリッド構造は、従来からの薄膜蒸着およびフォトリソグラフィックエッチングによって作成される。

【0044】有利には、グリッドは、米国特許第5,681,196号および同第5,698,934号に述べられているような高密度開口ゲート構造である。なお、これらの開示内容はこの引用をもって本明細書内に包含されたものとする。高密度のゲート開口構造を備えた非常に微細で高密度のナノワイヤエミッタの組合せは、特に、サブミクロンエミッタの場合に有利である。かかる高密度ゲート開口構造は、便利には、ミクロンまたはサブミクロンサイズの粒子マスクを利用することによって形成される。特に、ナノワイヤエミッタ構造の形成後、マスク粒子（一般に $5 \mu\text{m}$ 未満で有利には $1 \mu\text{m}$ 未満の最大寸法を有する金属、セラミックまたはプラスチック粒子）が、例えば噴霧または撒散らし等によりエミッタ表面に塗布される。SiO<sub>2</sub>またはガラス等の誘電体膜層が、蒸発またはスパッタリング等によりマスク粒子に互って蒸着される。CuまたはCr等の導体層が、誘電体上に蒸着される。シャドウ効果により、各マスク粒子の下のエミッタ領域には、誘電体膜が無い。そして、マスク粒子が容易に掃出されるかまたは吹き払われ、高密度の開口を有するゲート電極が残る。図6は、かかる粒子マスク技術を示している。マスク粒子70は、突出しているナノワイヤエミッタ71の上に配置されている。基板76上の導体75上に絶縁層73およびグリッド導体層74が沈着されると、マスク粒子70は、ナノワイヤエミッタ71の一部をブロックする。マスク粒子70が取除かれると、ナノワイヤ71は結果として生ずる開口によって露出される。そして、結果として得られる構造は、装置内に組込まれることが可能である。

【0045】図7は、一般的なマイクロ波真空管装置、ここでは進行波管（TWT）の略断面図である。管装置は、排気管80と、電子銃81の形態の電子源と、マイクロ波入力信号を導入する入力窓82と、電子が入力信号と相互作用する相互作用構造83と、電子から導出されるマイクロ波パワーが管から取出されるマイクロ波出力窓84と、を備えている。TWTの場合、他の構成要素には、相互作用構造83を介して電子のビームを集束させる集束磁石（図示せず）と、出力マイクロ波パワーが生成された後に電子ビームを収集する集電体85と、出力における不一致から管内に戻るよう反射するマイクロ波パワーを吸収する内部減衰器（図示せず）と、がある。TWTの場合、相互作用領域83は、一般に、広帯域の用途では導電性ヘリックスであり、高出力の用途では連結した空隙領域である。電子銃81は、電子ビームを生成し、加速し、集束させることにより、それが銃を離れた後に所望の軌跡を辿るようにする電子源である。図8は、熱電子陰極90と、電子の放出をもたらす1つまたは複数のグリッド91と、電子をビーム内に集束させる集束電極92と、ビーム94を更に相互作用構造83内に向ける開口された陽極93と、を備えた従来からの電子銃を示す。TWTの用途において、相対的に低電圧かつ高電流密度の長く薄い電子ビームが有利である。電子銃の構造は、板陽極に対向した板陰極から、ピアス銃、円錐状ダイオード電極、同心シリンダまたは球面陰極等のより精巧な設計までに互る。（例えば、A. W. Scottによる「supra」を参照のこと。）

【0046】図7および図8に示す装置の動作において、電子ビーム94は、グリッド91および陽極93に印加される高電圧により陰極90から加速される。そして、電子ビームは、相互作用構造83内に放射され、そこで、電子および信号が共に相互作用構造83内を進行するに従ってビーム94が増幅されるように、マイクロ波入力信号と相互作用する。電子は、有利には、相互作用構造83におけるマイクロ波信号と同じ速度で進行する。入力信号のパワーは、電子ビーム94を変調し、変調された電子ビーム94は、出力84において入力信号の増幅された形態を生成する。

【0047】陰極90およびグリッド91は、図6のTWTにおける電子ビームに対する電子源である。有利には、陰極は以下の特性および能力を有している。（1）その表面が、加熱またはボンバードメント等の外部励起の必要無く自由に電子を放出することができるように、低仕事関数を呈する。（2）高電流密度を提供する。

（3）電子放出が実質的に弱められないまま維持し、動作寿命が長い。（4）電子運動量において広がりやが少なく狭いビームを生成することができる。（5）陰極においてまたは陰極近くで変調された電子ビームを生成することができる。従来からの熱電子陰極とは対照的に、突出しているナノワイヤエミッタを備えた冷陰極は、これ

らの特性を呈する。特に、ナノワイヤベースの冷陰極は、電界が印加された時に高速な室温の放出が可能である。それらは、数ミクロンの距離に互って変調された電子ビームを製造することができ（グリッドによって直接行われるビーム変調の場合と同様に）、短縮された相互作用領域を使用することができ、結果としてより軽くよりコンパクトな装置とすることができる。

【0048】マイクロ波真空管装置においてナノワイヤベースの冷陰極を使用する場合、電子ビームの広がりやを適当なレベル以内に維持することが望ましい。電子は、3つのデカルト方向すべてにおいて速度のマクスウェル分布で陰極表面から発生する。言換えれば、電子は、概して0以外の速度で表面法線に対してあらゆる角度で表面から発生することになる。このため、電界放出された電子は、電子ビームの軌跡の方向に分布を有する。これらの結果、すなわち、電子の無作為な放出、陰極から陽極への経路に対して垂直な望ましくない運動量、および微小なスケールで電子の軌跡の結果としての交差はすべて、収束ビームが達することができる最小直径と同様に、散弾雑音を生じさせることにより、マイクロ波増幅器の性能を低減する。従って、電子ビームが略平行でない限りは、グリッドの異なる開口からの電子ビームが合流しないようにすることが望ましい。特に、ビームが個々に発散している間に合流する場合、あらゆる地点であらゆる異なる運動量で電子が見つけれられるため、結果として生じるビームの位相空間密度は低くなる。

【0049】開口に静電レンズを作成することにより、各開口からの電子の発散角度を低減することができる。しかしながら、リュウヴィルの定理は、レンズが広がる垂直方向の運動量を低減することができる程度を制限する。放出領域がレンズ開口と等しい場合、いかなる実質的な改善も得られない。放出領域がレンズ開口より小さい場合、（適当なレンズ設計により）レンズの半径に対する放出領域の半径の割合により、垂直方向の運動量の分布を低減することができる。

【0050】従って、各開口の中心近くの小さい点、すなわち、開口の領域の最大70%および有利にはその領域の最大50%からのみ放出を可能にすることが望ましい。複数の放出開口に対し、小さい領域（開口領域より小さい）のみが電氣的に導電性であるように、基板をパターンニングすることによって放出を制御することが可能である。また、例えば、開口の中心を除くあらゆる場所でナノワイヤエミッタに非放出上層を沈積させることにより、放出開口内の中心領域のみが活性化され電子を放出するよう、ナノワイヤ組込みプロセスを制御することも可能である。

【0051】本発明は、発散角度を低減する改良された技術を提供する。本発明によれば、第1のグリッドが負電位で動作する多層開口グリッドが使用される。第1のグリッドは、一般に、陰極上でその平均最大開口寸法

（例えば、円形開口の場合の直径）は0.005~1であり、有利には0.01~0.5である。一般に、開口は円形であり、0.05~100 $\mu$ m、有利には少なくとも0.1 $\mu$ m、更に有利には少なくとも0.2 $\mu$ mの直径を有している。この第1のグリッドは、陰極表面で穴の縁に近い電界を低減し、それにより縁から選択的に放出を抑制する。一般に、連続したグリッドは、陰極に関して正電圧を呈する。多層グリッド構造は、図9に示すように、少なくとも2つの層、有利には少なくとも4つのグリッド導体の層を有する。グリッド導体100A、100B、100C、100Dは、絶縁体101A、101B、101C、101Dにより分離されており、位置合せされた開口102を規定する。各開口102内に配置されたナノワイヤエミッタ103は、基板105上に配置された陰極導体104によって支持されている。グリッド導体100A~100Dにより、電子ビームは進行中に集束される。エミッタに最も近接している第1のグリッド層（100A）は、概して負にバイアスされることにより、グリッド開口102の端部近傍の電界放出の抑制により垂直方向の運動量を低減する。多層グリッド構造は、従来からの薄膜蒸着およびフォトリソグラフィック技術によって作成される。また、図10および図11に示すように、先に述べたような粒子マスク技術により図9のグリッド構造を作成することも可能である。グリッド導体層100A~100Dの厚さは、一般に、0.05~100 $\mu$ m、有利には0.1~10 $\mu$ mの範囲である。グリッド導体層は、概して、Cu、Cr、Ni、Nb、Mo、W等の金属かまたはその合金等から選択されるが、酸化物、窒化物および炭化物等の導電性セラミックを使用することも可能である。絶縁体層101A~101Dは、一般に、シリカまたはガラス等の材料から形成される。

【0052】図10において、マスク粒子106は、一般に強磁性体（例えば、Fe、Ni、Coまたはそれらの合金）である。望ましい粒子サイズは、一般に、平均直径が0.1~20 $\mu$ mの範囲である。例えば、ナノワイヤエミッタ構造に撒散らすことにより、粒子の配置中に垂直な磁界が印加され、それにより強磁性体粒子106が少なくとも2粒子を含む垂直に細長い一連の球群が形成される。球群によっては、他よりも多くの粒子を有するものもあるが、これは、多層グリッド構造を沈着させる目的に対しては重要ではない。絶縁スペーサ膜（101A~101D）およびグリッド導体膜（100A~100D）の沈着を多層スタックに変更した後、強磁性体粒子106は、例えば、永久磁石を用いて磁氣的に引張り出すことにより、または化学エッチングにより、取除かれる。

【0053】代替的な粒子マスク方法を、図11に概略的に示す。この代替的な方法では、細長いまたは偏重の強磁性体粒子107が、垂直磁界のある場所で撒散ら

されることにより、基板105、導体層104およびナノワイヤエミッタ103上の多層グリッド構造(100A~100Dおよび101A~101D)の沈着中、マスク粒子としての役割を果たすよう垂直に起立する。そして、粒子マスクは、先に述べたように取除かれる。細長いマスク粒子107は、一般に、0.1~20 $\mu$ mの範囲の平均軸最大寸法、例えば直径を有する。例えば、ナノワイヤエミッタ上の所望の高さに配置された穿孔されたテンプレート(図示せず)を通して、マスク材料の薄膜蒸着(例えば、スパッタリング、蒸発、無電界めっき)により、粒子107を作成することが可能である。細長いマスク粒子107に適した材料には、Cu、Al、Ni等の金属、容易に水または溶剤が溶解するポリマ(例えばポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレンまたはABS)、揮発性ポリマ(例えば、PMMA)または容易に溶解可能な塩(例えば、NaCl)等が含まれる。粒子の沈着後、テンプレートは取除かれ、多層グリッド構造が形成される。

【0054】マイクロ波増幅器で使用されるように、図9の陰極およびゲート構造は、表面ジオメトリにおいて必ずしも平坦ではない。新形態のバルクナノワイヤ複合エミッタ、または薄膜アレイエミッタが沈着された湾曲した基板を使用することが可能である。湾曲した基板は、例えば、エッチングまたは機械的研磨により(例えば、Si等の材料の場合)、または塑性変形により(例えば、Cu、Mo、Nb、W、Fe、Ni等の延性金属またはその合金の場合)作成される。

【0055】有利には、TWTにおいて、熱電子放出陰極の代りに、図9のナノワイヤ含有陰極および多層グリッド構造が使用される。また、図9の陰極/グリッド構造は、有利には、放出された電子をビームに集束させるためにわずかに凹状である。

【0056】図9のナノワイヤエミッタ構造は、4つの特徴により、陰極から放出する電子の垂直方向の運動量の広がりを低減する。すなわち、(1)ビームの広がりを低減するために、低電圧放出が望ましい。エミッタジオメトリが一定に保持される場合、垂直方向の運動量の広がりは、放出電圧の平方根として定められる。突出するナノワイヤエミッタを使用することにより、低電圧放出が可能となり、それによりマイクロ波増幅器動作中の垂直方向の運動量が低減される。(2)電子放出は、グリッド開口領域全体よりずっと小さい中心領域部分に制限される。(3)電子ビームは、多層グリッド構造のスタックによって集束される。(4)凹状基板は更に、電子ビームを集束させる。

【0057】また、本発明のナノワイヤベースのエミッタを使用して、フラットパネル、電界放出ディスプレイを製作することも可能である。かかる電界放出ディスプレイは、例えば、二極管設計(すなわち、陰極-陽極構

成)かまたは三極管設計(すなわち、陰極-グリッド-陽極構成)で構成される。有利には、グリッド電極が使用され、より有利には、先に述べたように、ナノワイヤエミッタ陰極に近接して配置された高密度開口ゲート構造が使用される。

【0058】ディスプレイの用途では、ディスプレイの各ピクセルにおけるエミッタ材料(冷陰極)が、特に、平均して放出特性に達し表示品質の均一性を保証するという目的に対し、複数のエミッタから構成されていることが望ましい。ナノワイヤのナノスコピックな特徴により、エミッタは多くの放出点、一般に、100×100 $\mu$ m<sup>2</sup>のピクセル毎に10<sup>4</sup>より多くの放出先端を提供し、細管直径が10~100nmの50%ナノワイヤ密度を保証する。有利には、本発明におけるエミッタ密度は、少なくとも1/ $\mu$ m<sup>2</sup>であり、より有利には、少なくとも10 $\mu$ m<sup>2</sup>である。低印加電圧での有効な電子放出は、一般に、きわめて接近した(一般に、約1ミクロン距離)加速ゲート電極のある場合で達成されるため、複数のエミッタの能力を利用するために、所定のエミッタ領域に互って複数のゲート開口を有することが有用である。また、放出効率を増大させるために可能な限り多くのゲート開口を備えた微細スケールのミクロンサイズの構造を有することが望ましい。

【0059】図12は、本発明のナノワイヤエミッタ構造を使用するフラットパネル電界放出ディスプレイを示す。このディスプレイは、複数のナノワイヤエミッタ112を含む陰極110と、真空密封内でエミッタ112から間隔が空けられて配置された陽極114と、を備えている。透明な絶縁体層118上に形成された陽極導体116には、蛍光体層120が設けられており、この陽極導体116は支持柱(図示せず)に取り付けられている。陰極と陽極との間に、エミッタから近接して間隔が空けられて、穿孔導体ゲート層122がある。便利には、ゲート122は、絶縁層124により陰極110から間隔があげられている。

【0060】陰極とエミッタとの間の間隔は、密封され排気されており、電源126によって電圧が印加される。ナノワイヤエミッタ112からの電界放出電子は、ゲート電極122によって加速され、陽極導体層116(一般に、インジウム-酸化スズ等の透明な導体)に向かって移動する。加速された電子が蛍光体層120に当たると、表示画像が生成される。

【0061】本明細書で開示された本発明の詳細および実施を考慮することにより、当業者には、本発明の他の実施の形態が明らかとなろう。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】A~Fは、本発明によるフィールドエミッタ構造を製作する実施の形態を示す。

【図2】A、Bは、本発明によるフィールドエミッタ構造を製作する他の実施の形態を示す。

【図 3】本発明による、フィールドエミッタ構造における突出した高さが均一なナノワイヤ先端を作製する技術を示す。

【図 4】A～Cは、本発明によるフィールドエミッタのアレイの製作を示す。

【図 5】A、Bは、本発明による多数のエミッタを作成する実施の形態を示す。

【図 6】本発明による開口したナノワイヤ陰極構造の形成を示す。

【図 7】一般的な進行波管 (TWT) 構造を示す。

10

【図 8】図 7 の TWT の電子銃構造を示す。

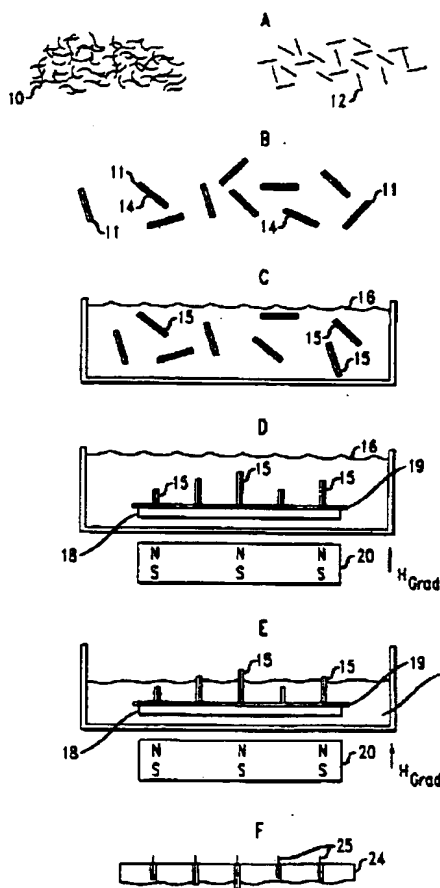
【図 9】本発明による、ナノワイヤ陰極表面から電子ビームを取出し、加速し、集束させる複数グリッド構造を示す。

【図 10】本発明による多層グリッド構造の作成を示す。

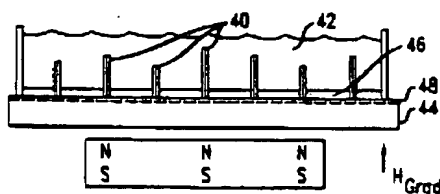
【図 11】本発明による多層グリッド構造の作成の他の技術を示す。

【図 12】本発明によるナノワイヤエミッタ構造を備えたフラットパネル電界放出ディスプレイを示す。

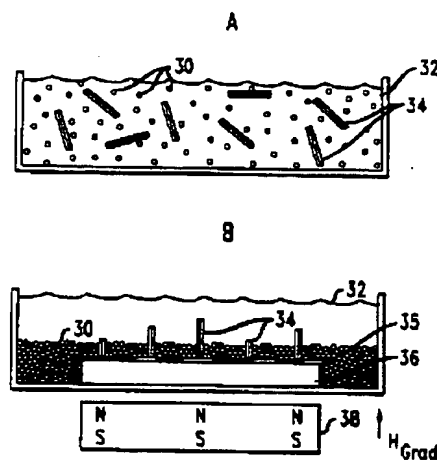
【図 1】



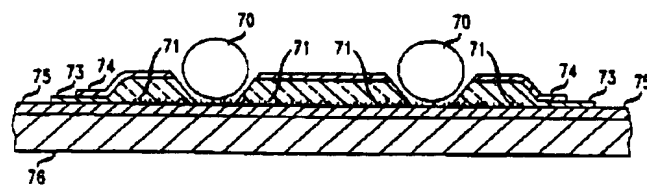
【図 3】



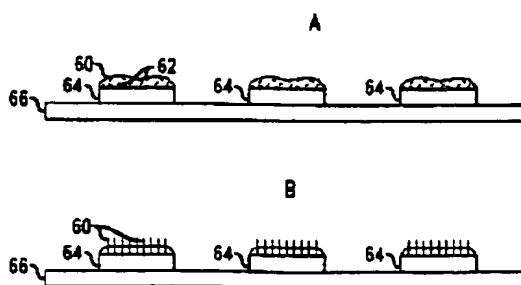
【図 2】



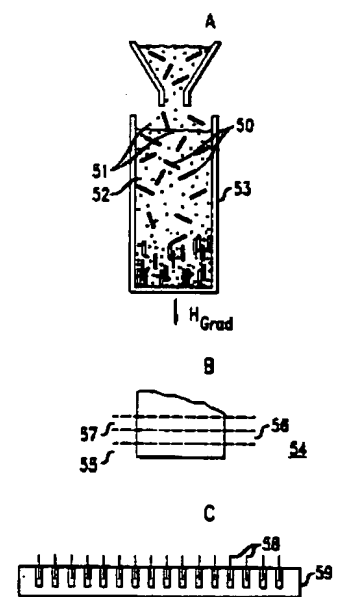
【図 6】



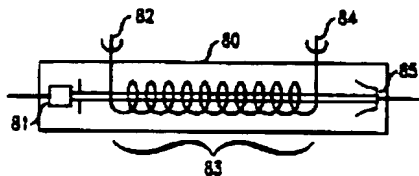
【図 5】



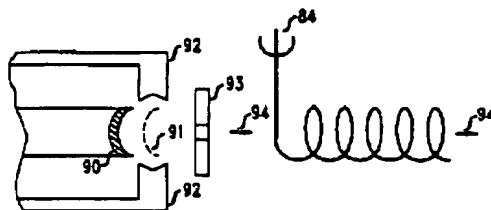
【図 4】



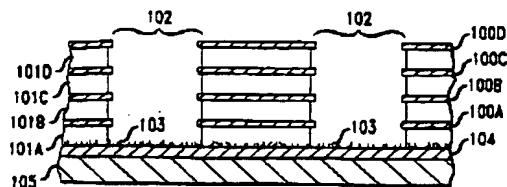
【図7】



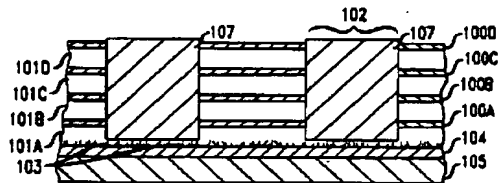
【図8】



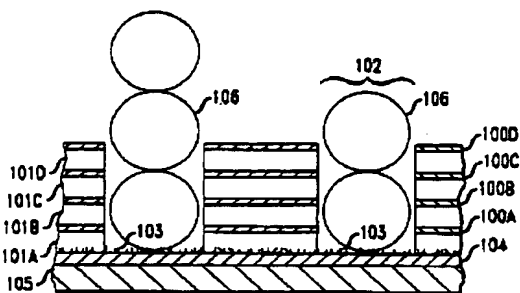
【図9】



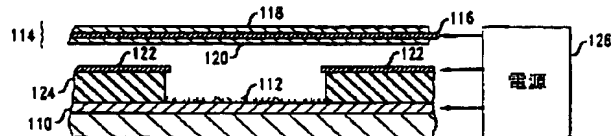
【図11】



【図10】



【図12】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

H01J 31/12

// C01B 31/02

101

F I

C01B 31/02

H01J 1/30

テーマコード(参考)

101F

F

(72)発明者 サンギョー ジン

アメリカ合衆国 07946 ニュージャージー  
イ, ミリントン, スカイライン ドライブ  
145

(72)発明者 グレゴリー ピー. コチャンスキー

アメリカ合衆国 08812 ニュージャージー  
イ, ダネレン, サード ストリート 324

(72)発明者 ウエイ ズー

アメリカ合衆国 07059 ニュージャージー  
イ, ウォーレン, シューマン テラス 4



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**